

91-112514/16 E36 J01 HITF 21.07.89 HITACHI ZOSEN CORP *JO 3052-623-A	E(11-Q2, 31-F1A, 34-D3) J(1-E2A1)
21.07.89-JP-189207 (06.03.91) B01d-53/34 Wet type equipment for desulphurising flue gas using sea water - has a sulphur oxide absorbing column, tank, lime slurry supply unit and gypsum recovery unit C91-048201	
Wet type equipment for desulphurising flue gas by using sea water, which is provided with a SOx absorbing column, a tank of absorbing column, a lime slurry supply unit and gypsum recovery unit, and is characterised in that a sea water tank is attached to the lime slurry supply unit, and a means to supply an O2-contg. gas or an oxidising agent to the sea water tank and the tank of absorbing column are installed in order to decrease COD and/or BOD of the SOx-absorbing liquor contg. sea water and to increase dissolved O2. ADVANTAGE - The present equipment allows use of sea water instead of non-saline water because of the passivation of the structural material of the equipment. This is an economical and favourable equipment for districts which are lack in non-saline water. (6pp Dwg.No.0/3)	

C 1991 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,
Suite 401, McLean, VA22101, USA
Unauthorised copying of this abstract not permitted

525

423/243,08

⑫ 公開特許公報(A) 平3-52623

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)3月6日

B 01 D 53/34

1 2 5 E

6816-4D

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑬ 発明の名称 海水利用湿式排煙脱硫装置

⑭ 特 願 平1-189207

⑮ 出 願 平1(1989)7月21日

⑯ 発 明 者 仲 尾 元 六 広島県呉市宝町3番36号 パブコック日立株式会社呉研究所内

⑰ 出 願 人 パブコック日立株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号

⑱ 代 理 人 弁理士 川北 武長

明 細 書

1. 発明の名称

海水利用湿式排煙脱硫装置

2. 特許請求の範囲

(1) SO_x吸収塔、吸収塔タンク、石灰スラリー供給装置および石膏回収装置を備えた海水利用湿式排煙脱硫装置において、前記石灰スラリー供給装置に海水を貯溜するための海水タンクを設け、かつ、使用海水および海水を含むSO_x吸収液中の化学的酸素消費量(COD)および/または生物学的酸素消費量(BOD)を低下させて溶存する酸素量(DO)が増加するように、前記海水タンクおよび前記吸収塔タンクに酸素を含むガスまたは酸化剤を供給する手段を設けたことを特徴とする海水利用湿式排煙脱硫装置。

(2) SO_x吸収塔、吸収塔タンク、石灰スラリー供給装置および石膏回収装置を備えた海水利用湿式排煙脱硫装置において、前記石灰スラリー供給装置に海水を貯溜するための海水タンクを設け、かつ、使用海水および海水を含むSO_x吸収液中で

の構造材料の自然電位が、不働態化電位と孔食電位またはすき間腐食電位との間になるように、前記海水タンクおよび前記吸収塔タンクに酸素を含むガスまたは酸化剤を供給する手段を設けたことを特徴とする海水利用湿式排煙脱硫装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は海水利用湿式排煙脱硫装置に係り、特にSO_x吸収液の石灰スラリー溶解液として海水を用いた場合の構造材料の腐食を防止することができ、海水利用湿式排煙脱硫装置に関する。

(従来の技術)

従来、硫黄分を比較的多く含む燃料を燃焼させる発電用ボイラ等の大型装置においては、大気汚染公害防止の点から、排ガス中の硫黄酸化物(SO₂またはSO₃、以下、SO_xと称する)を低減するため、湿式排煙脱硫装置が取り付けられている。

第3図は、湿式排煙脱硫装置のうち最も多く用いられている石灰-石膏法湿式排煙脱硫装置の系

統図である。この装置は、スプレー5およびデミスタ2を備えたSOx吸収塔1と、空気攪拌インペラ6および攪拌インペラ7を備えたタンク3と、石灰(CaCO₃)スラリを貯溜する石灰槽14と、前記タンク3の吸収液スラリから石膏(CaSO₄)13を分離するためのシクナ11および遠心分離機12とから主として構成される。このような構成において、排ガスは、ポンプ4によりSOx吸収塔1内に供給され、スプレー5で噴霧される石灰スラリ(吸収液)と気液反応を行い、排ガス中のSOxが除去された後、デミスタ2で水分が除去され、無害な排ガスとして大気に放出される。排ガス中のSOxと反応した石灰スラリは、タンク3内に貯溜され、攪拌インペラ7で均一に混合され、さらに酸化用コンプレッサ8から供給される空気が空気攪拌インペラ6により攪拌混合され、前記気液反応で生じた亜硫酸カルシウム(CaSO₃)が石膏(CaSO₄)に酸化される。生成した石膏13は、シクナ11および遠心分離機12で分離回収される。前記タンク3

内の吸収液には石灰スラリ濃度を一定に保つため、河川18から取水ポンプ16で供給される工業用水で溶解された新しい石灰スラリが石灰槽14から供給される。

この湿式排煙脱硫装置は、脱硫率が95%以上と高いこと、副生石膏を再利用できることなどの特長を有するため数多く用いられている。

しかしながら、従来の装置では、SOxの吸収液として用いられる石灰スラリに多量の工業用水が必要であり、この工業用水が多量に供給できない所ではプラントの設置ができないという問題があった。例えば、発電量が100万KWhのボイラに設置してある湿式排煙脱硫装置では、系外へブローする排水量、すなわち系内に補給する工業用水量は40トン/h(960トン/日=28800トン/月)必要である。大気汚染に対する対策は、全地球規模で行う必要があり、最近西欧でクローズアップしている酸性雨の問題はこうしたことと関連し、一つの国だけの処置では留まらなくなっている。

前記問題は、石灰スラリ溶解用としての工業用水の代わりに海水を利用すれば、例えば河川の少ない地中海、中近東および国内の島々においても湿式排煙脱硫装置の設置が可能となる。

しかし、海水を用いた場合には、海水による構造材料の腐食を防止する必要がある。比較的構造が簡単で強度を必要としない部材、例えばタンク3の内面においては、樹脂やゴムによるライニングで海水およびSOxを吸収した弱酸性液の腐食を防止できるが、湿式排煙脱硫装置には、強度、加工性および経済性の点からステンレス鋼を使用せざるを得ない部分がいくつか存在し、例えば従来の湿式排煙脱硫装置の材料として多く用いられている18Cr-8Ni-2Mo系のSUS316Lステンレス鋼は、前記高Cl⁻環境では孔食やすき間腐食等の局部腐食が生じるという問題がある。ハステロイトと称される高Cr高MoのNi系合金は、酸性海水中でも優れた耐食性を示すが、従来のステンレス鋼に比べ価格が十倍以上であり、経済上の問題がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、前記従来技術の問題を解決し、石灰スラリの溶解液として海水を用いた場合でも、従来の装置材料として用いられている一般的なステンレス鋼の腐食を防止することができる海水利用湿式排煙脱硫装置を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記目的は、海水および石灰スラリ吸収液に空気をバブリングして使用水のCODおよび/またはBODを低下させ、溶存酸素量(DO)を増加することによって達成できる。また空気バブリングによって構造材料の自然電位を所定の値に管理することによっても達成できる。

すなわち、本発明の第1は、SOx吸収塔、吸収塔タンク、石灰スラリ供給装置および石膏回収装置を備えた海水利用湿式排煙脱硫装置において、前記石灰スラリ供給装置に海水を貯溜するための海水タンクを設け、かつ、使用海水および海水を含むSOx吸収液中の化学的酸素消費量(COD)および/または生物学的酸素消費量(BOD)

D)を低下させて溶存酸素量(DO)が増加するように、前記海水タンクおよび前記吸収塔タンクに酸素を含むガスまたは酸化剤を供給する手段を設けたことを特徴とする海水利用湿式排煙脱硫装置に関する。

本発明の第2は、SO_x吸収塔、吸収塔タンク、石灰スラリー供給装置および石膏回収装置を備えた海水利用湿式排煙脱硫装置において、前記石灰スラリー供給装置に海水を貯溜するための海水タンクを設け、かつ、使用海水および海水を含むSO_x吸収液中での構造材料の自然電位が、不働態化電位と孔食電位またはすき間腐食電位との間になるように、前記海水タンクおよび前記吸収塔タンクに酸素を含むガスまたは酸化剤を供給する手段を設けたことを特徴とする海水利用湿式排煙脱硫装置に関する。

(作用)

海水等の塩化物を含む水溶液中でステンレス鋼に孔食やすき間腐食を生じるのは、該ステンレス鋼表面に安定な不働態皮膜ができにくい場合であ

る。CODやBODが高く、還元性に近い環境では安定な不働態皮膜ができにくく、孔食感受性が高くなる。汚染海水中やステンレス鋼表面に微生物や異物が付着した場合、孔食が生じやすいのはこのためである。一方、排煙脱硫装置の吸収液環境においてもSO_xが存在するため、還元性雰囲気になりやすく、孔食等局部腐食が生じやすい。吸収塔内の海水を含む吸収液にはSO_xの吸収によりSO₃²⁻イオンが存在し、CODやBODが高く、DOが低い状態にある。そこで、使用海水および海水を含むSO_x吸収液に空気をバブリングさせ、CODやBODを低下させると、溶存酸素量(DO)が高くなり、ステンレス鋼表面の不働態皮膜が安定になり孔食等の局部腐食が生じなくなる。

本発明において供給する海水タンクにも空気バブリング装置を備え、DO等を管理するようにしたのは吸収塔内液の水質を安定に保つためであり、海水を含む吸収液中のCOD、BOD、DOおよび電位が新しい海水の供給により大きく変動し腐

食の原因になることを防ぐためである。

なお、従来技術でも吸収塔タンクに空気をバブリングしているが、この目的は亜硫酸カルシウムを石膏に酸化するためであり、吸収液のBODやCODを下げ、DOを上げるまでには至っていないので従来技術のままでは腐食は防止できない。

(実施例)

以下、本発明を図面および実施例により詳しく説明する。

第1図は、本発明の一実施例を示す海水利用湿式排煙脱硫装置の系統図である。第1図において、第3図と同一部分は同一符号を付し、説明を省略する。図において、第3図と異なる点は、石灰スラリーの溶解液としての海水17を貯溜する海水タンク15を設け、該海水タンク15に、酸化用コンプレッサー8aおよび空気攪拌インペラ6aを用いて空気をバブリングさせ、海水のCODやBODを低減させて溶存酸素濃度を高くするようにし、また酸化用コンプレッサー8および空気攪拌インペラ6を用いて吸収塔タンク3内のCO

DやBODを低減させて溶存酸素濃度を高くするようにしたことである。COD、BODおよびDOCの値は測定装置9で管理される。さらにその際、金属性構造材料の電位を測定すれば、腐食防止に対する信頼性がより向上する。空気の代わりに酸素、酸素を含む混合ガスまたは酸化剤を用いても目的は達成されるが、空気比べて割高になる。

海水を用いた場合の好ましいCODおよびBODの量は1ppm以下であり、溶存酸素濃度は4ppm以上である。実際の運用においては、これらの値が所定値になるようにバブリング空気量が調整される。また酸化電位を測定し、所定の値になるよう空気量を調整しても目的は達成されるが、この場合は、その環境で不働態化電位と孔食電位またはすき間腐食電位を求め、運転中の自然電位がこれらの値の中間値になるようにすればよい。

第2図は、海水利用湿式排煙脱硫環境でのSU S316L鋼のアノード分極曲線および適正な電位制御範囲を示す図である。該アノード分極曲線は、所定の環境中で材料に電位を負荷し、その電

位を一定速度で上昇させて孔食発生電位（第2図では約+100mV）以上まで上げた後、電位を下げた時の電流密度で示した。孔食停止電位以上では孔食の可能性を示し、また-200mV近傍の皮膜不安定域ではすき間腐食の可能性を示す。横軸の電位は、酸化還元性を示し高電位は酸素濃度や酸性性が強いことを意味し、縦軸の電流密度は腐食量を意味する。

実施例1

第1表に示すNo1～6の材質を用い、海水利用脱流吸収液中で腐食試験を行い、すき間腐食速度（mm/y）を測定した。この際の海水利用吸収液のCl⁻濃度は4%、温度は60℃、pHは3であり、該吸収液中のCODが0.5ppm、BODが0.1ppmとなるように空気のパブリングを行い、DOが5ppmとなるようにした。その結果を第2表に示した。

実施例2

実施例1において、吸収液の自然電位が-0.2～-0.1V（飽和カルメル電極照合）となるよう

に空気のパブリングをした以外は実施例1と同様にして腐食試験を行った。その結果を第2表に示した。

比較例1

第1表に示すNo1～6の材質を用い、海水利用脱流吸収液中で、水質管理を行わずに腐食試験を行い、その結果を第2表に示した。

第1表

No	材 質
1	12Ni-18Cr-2Mo (SUS316L)
2	7Ni-25Cr-3Mo (2相ステンレス鋼)
3	25Ni-20Cr-5Mo
4	25Ni-25Cr-15Mo
5	60Ni-15Cr-15Mo
6	18Cr-8Ni (SUS304L)

第2表

材質	実施例1	実施例2	比較例1
No.1	0.04	0.03	1.54
2	0.00	0.00	0.41
3	0.00	0.00	0.45
4	0.00	0.00	0.22
5	0.00	0.00	0.00
6	0.19	0.25	3.68

（単位：mm/y）

第1表から、比較例では低級ステンレス（SUS304L）だけでなく高Cr高Moの高級ステンレス鋼においても激しい孔食が生じているが、実施例では耐食性が著しく向上し、低級ステンレス鋼（SUS304L）のすき間腐食速度を1/20程度に低減でき、また高級ステンレス鋼ではほぼ完全にすき間腐食の防止が可能であることが示された。

このように本発明においては、使用海水および海水を用いた吸収液中に空気をパブリングし、CODやBODを低下させ、DOを増加させるとステンレス鋼製構造材料の表面の不働態化皮膜を強固にでき、安定にさせることができるので不働態

皮膜の劣化が原因になる孔食やすき間腐食を防止できる。本発明では空気を連続パブリングしているのでなんらかの理由でたとえ不働態皮膜が弱くなくても直ちに皮膜が安定化するいわゆる自己補修能力を有するので長期に耐食性を損なうことがない。

（発明の効果）

本発明の装置によれば、高級な材料を使用することなく海水を吸収液に用いた湿式排煙脱硫装置の腐食を防止することができる。

4.図面の簡単な説明

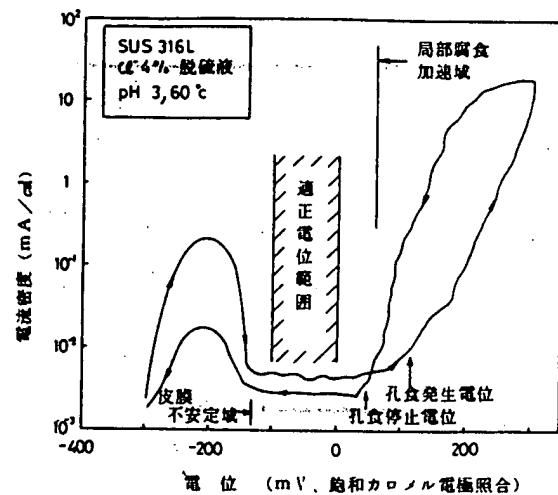
第1図は、本発明の一実施例を示す海水利用湿式排煙脱硫装置の系統図、第2図は、海水利用湿式排煙脱硫環境でのSUS316L鋼のアノード分極曲線および適性な電位制御範囲を示す図、第3図は、従来技術の湿式排煙脱硫装置の系統図である。

1…SO_x吸収塔、2…デミスタ、3…タンク、4…ポンプ、5…スプレー、6、6a…空気攪拌インペラ、7…攪拌インペラ、8、8a…酸化用

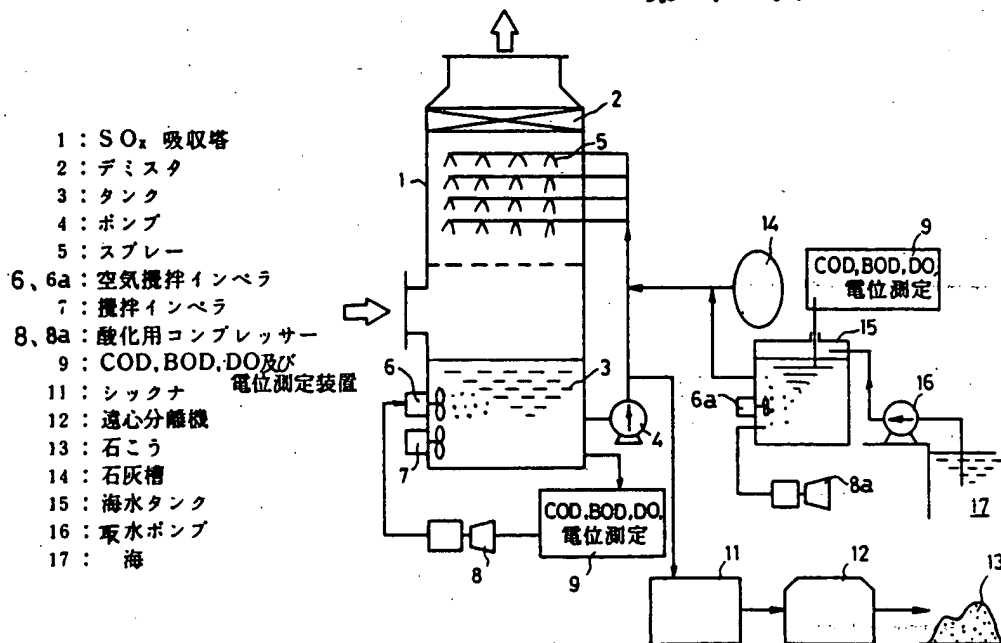
コンプレッサ、9…COD、BOD、DOおよび
電位測定装置、11…シックナ、12…遠心分離
機、13…石膏、14…石灰槽、15…海水、1
6…取水ポンプ、17…海、18…河川。

第 2 図

出願人 バブコック日立株式会社
代理人 弁理士 川 北 武 長



第 1 図



第 3 图

